

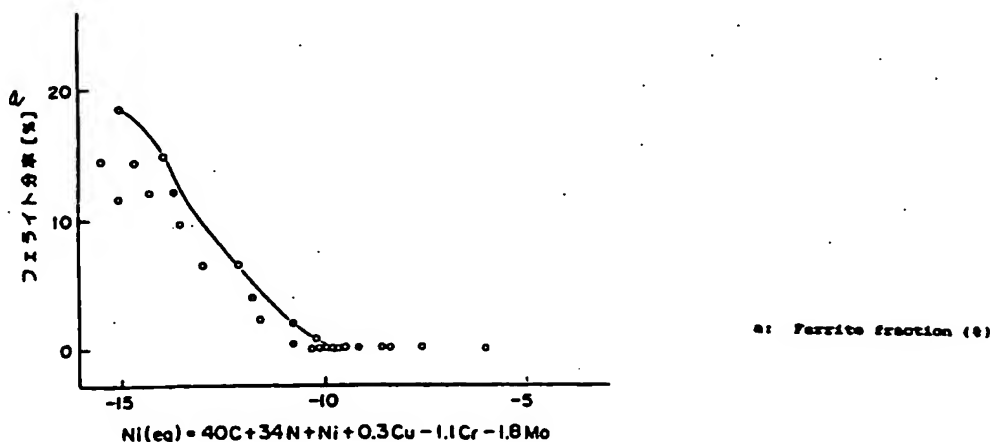


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|--|
| (51) 国際特許分類6 C22C 38/42, 38/50, C21D 8/02 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 96/10654 (43) 国際公開日 1996年4月11日(11.04.96) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP95/01950 (22) 国際出願日 1995年9月27日(27.09.95) (30) 優先権データ 特願平6/237918 1994年9月30日(30.09.94) JP 特願平6/237919 1994年9月30日(30.09.94) JP 特願平6/237920 1994年9月30日(30.09.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社(NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 原 卓也(HARA, Takuya)[JP/JP] 朝日 均(ASAHI, Hitoshi)[JP/JP] 為広 博(TAMEHIRO, Hiroshi)[JP/JP] 村木太郎(MURAKI, Taro)[JP/JP] 〒299-12 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP) 川上 哲(KAWAKAMI, Akira)[JP/JP] 〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo, (JP) | | (74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 |

(54) Title : HIGHLY CORROSION-RESISTANT MARTENSITIC STAINLESS STEEL WITH EXCELLENT WELDABILITY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 溶接性に優れた高耐食性マルテンサイト系ステンレス鋼及びその製造方法



(57) Abstract

Martensitic stainless steel excellent in weldability and SSC resistance and having a tempered martensitic structure which contains on the weight basis 0.005 - 0.035 % of C, at most 0.50 % of Si, 0.1 - 1.0 % of Mn, at most 0.03 % of P, at most 0.005 % of S, 1.0 - 3.0 % of Mo, 1.0 - 4.0 % of Cu, 1.5 - 5.0 % of Ni, at most 0.06 % of Al, at most 0.01 % of N and such an amount of Cr as to satisfy the relationship that $13 > Cr + 1.6 Mo \geq 8$, satisfies the relationship that $C + N \leq 0.03$ and $40C + 34N + Ni + 0.3Cu - 1.1Cr \geq -10$, optionally contains further at least one element selected from among 0.05 - 0.1 % of Ti, 0.01 - 0.2 % of Zr, 0.001 - 0.02 % of Ca and 0.003 - 0.4 % of REM, the balance substantially comprising Fe. The process for producing the steel comprises hot rolling the billet of the same into a steel plate, austenizing the plate at a temperature in the range of the A_{c3} point to 1,000 °C, followed by hardening, and subjecting to final tempering at a temperature in the range of 550 °C to the A_{c1} point, followed by cold forming.

(57) 要約

重量%で、C : 0.005~0.035%、Si : 0.50%以下、Mn : 0.1~1.0%、P : 0.03%以下、S : 0.005%以下、Mo : 1.0~3.0%、Cu : 1.0~4.0%、Ni : 1.5~5.0%、Al : 0.06%以下、N : 0.01%以下を含有し、および $1.3 > Cr + 1.6 Mo \geq 8$ を満足するCrを含有し、かつ $C + N \leq 0.03$ および $40C + 34N + Ni + 0.3Cu - 1.1Cr \geq -10$ を満足し、あるいは更にTi : 0.05~0.1%、Zr : 0.01~0.2%、Ca : 0.001~0.02、REM : 0.003~0.4%の1種以上を含み、残部が実質的にFeからなる焼戻しマルテンサイト組織を呈することを特徴とする溶接性と耐SSC性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼。上記組成のステンレス鋼片を熱間圧延して製造した鋼板を、 A_{c_3} 点以上1000℃以下の温度でオーステナイト化して焼入れ処理した後、550℃以上 A_{c_1} 点以下の温度で最終焼戻し処理をし、冷間成形するマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出版をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア | DK | デンマーク | LK | スリランカ | PT | ポルトガル |
| AM | アルメニア | DE | ドイツ | LR | リベリア | RO | ルーマニア |
| AT | オーストリア | EE | エストニア | LS | レソト | RU | ロシア連邦 |
| AU | オーストラリア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SD | スーダン |
| AZ | アゼルバイジャン | FR | フランス | LU | ルクセンブルグ | SE | スウェーデン |
| BB | バルバドス | GB | ガボン | LV | ラトヴィア | SG | シンガポール |
| BE | ベルギー | GA | ガボロン | MC | モナコ | SI | スロベニア |
| BG | ブルガリア | GE | グルジア | MD | モルドバ | SK | スロバキア共和国 |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MG | マダガスカル | SN | セネガル |
| BR | ブラジル | GR | ギリシャ | MK | マケドニア共和国 | SZ | スワジランド |
| BY | ベラルーシ | HU | ハンガリー | ML | マリ | TD | チャド |
| CA | カナダ | IE | アイルランド | MR | モロッコ | TG | トーゴ |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IT | イタリア | MN | モンゴル | TM | トルクメニスタン |
| CG | コンゴ | JP | 日本 | MW | マラウイ | TR | トルコ |
| CH | スイス | KE | ケニア | MX | メキシコ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CI | コート・ジボワール | KG | キルギスタン | NE | ニジェール | UA | ウクライナ |
| CM | カメルーン | KR | 朝鮮民主主義人民共和国 | NL | オランダ | UG | ウガンダ |
| CN | 中国 | KZ | 大韓民国 | NO | ノルウェー | US | 米国 |
| CZ | チェコ共和国 | LI | リヒテンシュタイン | NZ | ニュージーランド | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| DE | | | | PL | ポーランド | VN | ベトナム |

— 1 —

明 細 書

溶接性に優れた高耐食性マルテンサイト系ステンレス鋼及びその製造方法

技術分野

本発明は、優れた耐 CO_2 腐蝕性と耐硫化物応力割れ性を有する溶接性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼に関するものである。

背景技術

近年、炭酸ガス(CO_2)を多く含む石油や天然ガスを産出するガス井の開発や、油井、ガス井中に CO_2 を導入し、石油を回収する CO_2 インジェクションが広く行われている。このような環境では腐食が激しいため、耐 CO_2 腐蝕性に優れたAISI 420鋼に代表される13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼が油井管として使用されている。地表に出てからのラインパイプは溶接で継がれて使用されるため、溶接性に優れた材料が要求される。しかし、これらの鋼はC量が高いため溶接部が非常に硬くなると共に溶接部の衝撃靱性が悪いため、やむを得ず更に高級な二相ステンレス鋼のラインパイプが使用されている。また、これらのラインパイプは寒冷地で使用されるので、溶接熱影響部の衝撃靱性は延性脆性遷移温度で -20°C 以下と規定されることがある。

溶接性を向上させるためには、一般にCを低減させることが必要である。マルテンサイト系ステンレス鋼でCを低減させ、溶接性を向上させた材料は、例えば特開平4-99127号公報、特開平4-99128号公報などに開示されている。しかし、これらの鋼も依然として溶接性や熱間加工性が充分でなくて実際の製造が困難であったり、さらには耐硫化物応力割れ性(耐SSC性)が不十分であったりして、二相ステンレス鋼の代替として使用できる水準までには達していない。

— 2 —

本発明は、特定の成分を調整することにより、ラインパイプの最高使用温度で耐える CO_2 腐食特性と、優れた耐硫化物応力割れ性（耐SSC性）と、溶接熱影響部の靱性が良好なマルテンサイト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

発 明 の 開 示

本発明の溶接性に優れた高耐食マルテンサイト系ステンレス鋼は、重量％で、
C : 0.005～0.035%、Si : 0.50%以下、Mn : 0.1～1.0%、P : 0.03%以下、S : 0.005%以下、Cr : 10.0～13.5%、Cu : 1.0～4.0%、Ni : 1.5～5.0%、Al : 0.06%以下、N : 0.01%以下を含有し、かつ $C+N \leq 0.03$ および $40C+34N+Ni+0.3Cu-1.1Cr \geq -10$ を満足し、あるいは更にTi : 0.005～0.1%、Zr : 0.01～0.2%、Ca : 0.001～0.02%、REM : 0.003～0.4%の1種以上を含み、残部が実質的にFeからなる焼戻しマルテンサイト組織を呈することを特徴としている。

また、本発明の溶接性と耐SSC性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼は、重量％で、C : 0.005～0.035%、Si : 0.50%以下、Mn : 0.1～1.0%、P : 0.03%以下、S : 0.005%以下、Mo : 1.0～3.0%、Cu : 1.0～4.0%、Ni : 1.5～5.0%、Al : 0.06%以下、N : 0.01%以下および $13 > Cr+1.6Mo \geq 8$ を満足するCrを含有し、かつ $C+N \leq 0.03$ および $40C+34N+Ni+0.3Cu-1.1Cr \geq -10$ を満足し、あるいは更にTi : 0.05～0.1%、Zr : 0.01～0.2%、Ca : 0.001～0.02、REM : 0.003～0.4%の1種以上を含み、残部が実質的にFeからなる焼戻しマルテンサイト組織を呈することを特徴としている。

さらに、本発明の高耐食マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法は、上記組

— 3 —

成のステンレス鋼片を熱間圧延して製造した鋼板を、 $A c_3$ 点以上 1000°C 以下の温度でオーステナイト化して焼入れ処理した後、 550°C 以上 $A c_1$ 点以下の温度で最終焼戻し処理を行い、次いで冷間成形して鋼管を製造することを特徴としている。

図面の簡単な説明

図1は、耐 CO_2 腐食に及ぼす合金元素の影響、特に Cu 添加の有無に対する Cr 、 Mo 含有量($\text{Cr}+1.6\text{Mo}$)と腐食速度の関係を示した図である。

図2は、耐硫化物応力割れ性に及ぼす Mo の影響を示した図である。

図3は、高温加熱時のフェライト相分率に及ぼす Ni 当量との関係を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者等は、マルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性、機械的性質等に及ぼす各種元素の挙動に関する多くの実験結果から、①耐 CO_2 腐食特性は Cu と Ni を複合添加することにより向上すること、②耐硫化物応力割れ性は Mo の添加により向上すること、③溶接熱影響部の靱性は C と N を低減し、かつマルテンサイト相となるように成分を調整することにより向上すること、を知見するに至った。

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、まず耐 CO_2 腐食特性に及ぼす各元素の影響を調べた。 $0.02\%\text{C}-2\%\text{Ni}$ をベースとし、 Cr 、 Mo 、 Cu 量が異なる鋼の腐食速度を、図1に示す。

図1において、●は $\text{Cu}:1\sim3\text{wt}\%$ 含有した鋼、○は Cu を含有しない鋼である。腐食速度は 40 気圧の CO_2 ガスと平衡した 120°C の人工海水中での年間の腐食深さで示している。腐食速度が 0.1mm/y 以下であれば十分な耐食性があると判断できる。図1から分るように、 Mo の腐食速度に対する寄与は Cr

の1/1.6倍である。また、Cuを含有する鋼ではCr+1.6Moが5%高い場合の腐食速度と一致する。

CrやMoは典型的なフェライト生成元素であり、多量に含有するとフェライト相が生成する。腐食速度を0.1mm/y以下にするためには、Cu添加の場合、Cr+1.6Mo=7.5~8.0%に相当する腐食速度をCu無添加で得ようとする、Cr+1.6Mo=12.5~14.5%が必要である。この程度のCr、Moの量でマルテンサイトにするには、多量のオーステナイト形成元素の添加が必要となるので、CとNを低減するための条件は厳しくなる。

一方、Cuを1%以上含有する場合、Cr+1.6Mo=7.5~8.0%では、オーステナイト生成元素の添加量が僅かであってもマルテンサイト単相にすることが可能であり、またCu自体がオーステナイト生成元素であるので相安定性の点からも有利である。従って、Cu添加鋼では極めて有利な条件で元素を選定することが可能である。

次に、本発明者等は、硫化物応力割れ(SSC)が発生する環境条件について調査した。H₂S分圧とpHとの関係について調べた結果を、図2に示す。

図2において、○と●はMoを含有しない鋼、◇と◆は1%Moを含有する鋼である。また、○と◇はSSCが発生しない鋼、●と◆はSSCが発生する鋼である。また、点線は0%Moの場合のSSC有とSSC無の境界を示し、実線は1%Moのそれを示すものである。図2から、Moを添加することにより、高H₂S分圧、低pHのような厳しい条件においてもSSCが発生しないことが分る。

溶接熱影響部の靱性については、その組織がδフェライト相がないマルテンサイト相単相であって、しかもCとNを低減すると良好になることが分った。鋼を高温に加熱した時のフェライト分率に対する各元素の寄与を実験的に決定した結果を、図3に示す。図3から、 $Ni(eq) = 40C + 34N + Ni + 0.3Cu$

— 5 —

— 1. 1 Cr — 1. 8 Mo が — 1. 0 より大きいとフェライト相の生成が抑制されてマルテンサイト単相になることが分る。

次に、合金成分の限定範囲について説明する。

C : Cr 炭化物などを形成し、耐食性を劣化させる元素であるが、強力なオーステナイト形成元素であり、フェライト相の形成を抑制する効果がある。

0. 005 % 以下ではその効果がなく、0. 035 % を超える量を添加すると Cr 炭化物などの炭化物が多量に析出して靱性を劣化させ、更に溶接熱影響部の硬さを高めることにより靱性を劣化させる。従って、C 含有量を 0. 005 ~ 0. 035 % とした。

Si : 製鋼上脱酸材として添加され残有されたもので、鋼の中に 0. 50 % を超えて含有されると靱性および耐硫化物応力割れ性を低下するため、0. 50 % 以下とした。

Mn : 粒界強度を低下して腐食環境下で割れ抵抗性を損なう元素であるが、Mn S を形成して S の無害化を進め、またオーステナイト単相化するために有用な元素である。ただし 0. 1 % 以下の添加では効果がなく、1. 0 % を超えて添加すると粒界強度の低下が著しくなるので、Mn の含有量は 0. 1 ~ 1. 0 % とした。

P : 粒界に偏析して粒界強度を弱め、耐硫化物応力割れ性を低下させるので 0. 03 % 以下とした。

S : 硫化物系の介在物を形成し、熱間加工性を低下させるため、その上限を 0. 005 % とした。

Mo : Cr と同様、耐 CO_2 腐食性を向上させ、更に図 2 で示したように、SSC 性を改善する効果を有するので添加する。1. 0 % 未満では効果が十分でないので、その添加量を 1. 0 % 以上とした。一方、多量に添加してもその効果が飽和し、且つ熱間変形抵抗が増して熱間加工性が低下するので上限を 3. 0 %

とした。

Cu : 腐食皮膜中に濃縮して、図1に示すように、耐CO₂ 腐食特性を向上させる。Cuなしでは、所望の耐食性とマルテンサイト組織を両立させる条件がないので、最も重要な添加元素である。1. 0%以下では効果が十分でないので、1. 0%以上の添加とした。一方、多量に添加すると熱間加工性が低下するので最大添加量を4. 0%とした。

Ni : Cuの耐食性向上効果は、Niと複合添加することで飛躍的に向上する。これは、腐食皮膜中のCu濃縮がNiとの化合物の形態で起こるためと推定される。NiなしではCuの濃縮は起こり難い。更に、強力なオーステナイト生成元素であるのでマルテンサイト組織の実現、熱間加工性の向上に有用である。1. 5%未満の添加では効果が十分でなく、また5%を超えて含有するとAc₁ 変態点が低くなりすぎて、調質が困難になるので、その限定範囲を1. 5~5%とした。

Al : Siと同様に脱酸材として添加され残有されたもので、0. 06%を超えて添加するとAlNが多量に形成されて靱性が低下する。従って、含有量の上限を0. 06%とした。

N : 鋼に不可避免的に含有される元素であるが、溶接熱影響部の硬さを高めて靱性を劣化させるので、最大0. 01%とした。

C+N : CとNは同様な働きをして溶接熱影響部の靱性を劣化させる。合わせて0. 03%を超えて添加すると靱性が劣化するので、C+Nが0. 03%以下とした。

Cr+1. 6Mo : Crは耐CO₂ 腐食特性を向上させる元素であるが、Moも同様な働きをする。その寄与率は、図1に例を示すように、実験的に求めた結果Crの1/1. 6倍である。従って、Cr単独ではなくCr+1. 6Moで限定し、図1の結果から下限を8以上とした。しかしながら、Cr+1. 6Moが

多すぎると、必要となるC, N, Niが増すことも合わせて、材料強度が高くなりすぎるため、上限を1.3とした。

以上述べた成分範囲の鋼は、良好な耐CO₂特性を示すが、Cr, Moなどのフェライト生成元素の多い成分では、溶接熱影響部にフェライト相が生成して靱性が劣化する。従って、フェライト生成元素の含有量を制限する必要がある。従来の知見から、C, N, Ni, Cuはフェライト相の生成を抑制し、Cr, Moは促進する。各元素濃度を変化させた鋼を溶製し、実験的に各々の寄与率を決定した。その結果、下記の式、

$$Ni(eq) = 40C + 34N + Ni + 0.3Cu - 1.1Cr - 1.8Mo \geq -10$$

を満足すればフェライト相は生成せず、マルテンサイト単相となることが分かったので、C, N, Ni, Cu, Cr, Moはこの関係式を満足する必要がある。

Ti: TiNやTi酸化物として分散して溶接熱影響部の粒成長を抑制し、靱性の劣化を抑制する。少なすぎると効果がなく、過剰に添加するとTiCが析出して靱性を却って劣化させる。従って、Ti: 0.005~0.1%とした。この場合、TiNとして固定されたNは溶接熱影響部の硬さに寄与せず、従って靱性劣化に寄与しないのでTiNとなったN、すなわち(N-3.4Ti)とCの量が0.03以下であればよいとした。

Ca, REM: 介在物の形態を球状化させて無害化する有効な元素である。少なすぎるとその効果がなく、多すぎると介在物を増加して耐硫化物応力割れ抵抗性を低下させるので、各々0.001~0.02%、0.003~0.4%とした。

Zr: 耐硫化物応力割れ性に有害なPとの安定な化合物を形成し、固溶Pを減少させて実質的な低P化を図る効果を有する。少量では効果がなく、多すぎると粗大な酸化物を形成して靱性や耐硫化物応力割れを低下させるので、0.01~0.2%とした。

以上の鋼は熱間加工のままで、又は $A c_3$ 変態点以上に再加熱後ではマルテンサイト組織である。しかし、マルテンサイトのままでは硬すぎるだけでなく、耐硫化物応力割れ特性も低いので焼戻しを行い、焼戻しマルテンサイト組織とする必要がある。一定の焼戻しでは所望の強度まで低減できない時には、マルテンサイトにした後、 $A c_1$ と $A c_3$ の間の2相域に加熱後、さらに焼戻しを行うと、低強度の焼戻しマルテンサイト組織を得ることができる。

次に、本発明鋼の製造条件について述べる。

本発明鋼は、 $A c_3$ 以上 1000°C 以下の温度で焼入れ処理を行うが、その理由は 1000°C 超では結晶粒が粗大化して靱性が劣化し、一方、 $A c_3$ 未満ではオーステナイトとフェライトの2相域となるからである。

また、本発明鋼は1回の焼戻し処理では容易に焼戻しされ難い。従って、通常は2回の焼戻し処理を行う。しかし、1回で十分焼戻しされるときは1回で良い。さらに、最終焼戻し温度については、 $A c_1$ 超では焼戻し後フレッシュマルテンサイトが生成し、硬さが上昇するとともに靱性も劣化するので上限温度を $A c_1$ とした。また、 550°C 未満では低温焼戻し温度であるため十分な焼戻し処理が行われず硬さも軟化しないので、下限温度を 550°C とした。

以下、本発明を実施例に基づいてさらに説明する。

まず、表1に示す化学成分の鋼を溶製・ casting した後、モデル圧延機で継目無鋼管を製造し、表2に示す熱処理を施した。鋼Na1～8は本発明鋼であり、鋼Na9～13は比較鋼である。比較鋼である鋼Na9はNとC + (N - 3.4 Ti) が、鋼Na10はCr + 1.6 Mo と Ni (eq) が、鋼Na11はCuが、鋼Na12はNiが、および鋼Na13はMoが、それぞれ本発明の組成範囲外である。

耐 CO_2 腐食特性は、 40 atm の CO_2 ガスに平衡した 120°C の人工海水中に試験片を浸漬し、腐食減量から腐食速度を測定した。

耐硫化物応力割れ性は、1規定の酢酸と 1 mol/l の酢酸ナトリウムを混合し

てpH ; 3. 5に調整した液に10%硫化水素+90%窒素ガスを飽和した液中で、平滑丸棒試験片（平行部径6. 4mm、平行部長さ25mm）に降伏強度の80%に相当する引張応力を付与して破断時間を測定した。720時間まで試験を行い、破断しなかったものが優れた耐硫化物応力割れ抵抗性を有していると見なすことができる。

また、入熱2kJ/mm相当の再現熱サイクル試験を行い、そのJIS4号シャルピー試験片による遷移温度（v T r s）を測定した。これらの試験結果を、表2に併せて示す。

表2に示す結果から分るように、比較鋼である鋼Na9、10および12は、v T r sが5℃、12℃および-17℃とそれぞれ熱影響部の靱性が劣化しているため、目標である溶接熱影響部の衝撃靱性（v T r s < -20℃）が満足できない。また、鋼Na11および12は、腐食速度が著しく高く、また鋼Na13は硫化物応力割れが発生している。

- 1 0 -

表 1

| 鋼 No | 化 学 成 分 (重 量 %) | | | | | | | | | | | |
|------|-------------------|------|-----|-------|-------|------|-----|-----|-----|-------|-------|------------------------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Cu | Ni | Al | N | その他 |
| 1 | 0.020 | 0.03 | 0.3 | 0.010 | 0.001 | 8.6 | 1.5 | 1.8 | 2.1 | 0.030 | 0.012 | Ti : 0.007 |
| 2 | 0.015 | 0.12 | 0.7 | 0.005 | 0.003 | 10.5 | 1.4 | 1.5 | 4.3 | 0.018 | 0.003 | — |
| 3 | 0.012 | 0.31 | 0.4 | 0.017 | 0.002 | 6.9 | 1.2 | 2.1 | 1.8 | 0.014 | 0.003 | Zr : 0.06 |
| 4 | 0.009 | 0.18 | 0.5 | 0.014 | 0.003 | 7.2 | 2.4 | 2.8 | 3.7 | 0.020 | 0.004 | Ti : 0.030, Ca : 0.008 |
| 5 | 0.022 | 0.08 | 0.6 | 0.022 | 0.002 | 8.0 | 1.8 | 3.4 | 1.7 | 0.022 | 0.003 | — |
| 6 | 0.021 | 0.15 | 0.6 | 0.012 | 0.002 | 11.3 | 1.0 | 1.7 | 3.0 | 0.013 | 0.005 | — |
| 7 | 0.013 | 0.17 | 0.9 | 0.003 | 0.001 | 11.0 | 1.1 | 3.2 | 3.0 | 0.018 | 0.008 | REM : 0.019 |
| 8 | 0.010 | 0.09 | 0.7 | 0.009 | 0.002 | 9.1 | 1.8 | 1.8 | 3.5 | 0.024 | 0.005 | — |
| 9 | 0.018 | 0.05 | 0.5 | 0.012 | 0.003 | 8.9 | 1.5 | 1.7 | 2.2 | 0.031 | 0.034 | — |
| 10 | 0.012 | 0.13 | 0.4 | 0.007 | 0.003 | 12.0 | 2.1 | 2.0 | 3.0 | 0.035 | 0.005 | — |
| 11 | 0.021 | 0.18 | 0.6 | 0.013 | 0.002 | 8.9 | 1.6 | — | 4.2 | 0.025 | 0.005 | — |
| 12 | 0.020 | 0.25 | 0.5 | 0.015 | 0.001 | 8.4 | 1.2 | 2.8 | 0.5 | 0.045 | 0.007 | — |
| 13 | 0.016 | 0.14 | 0.7 | 0.011 | 0.002 | 12.1 | — | 2.4 | 3.4 | 0.032 | 0.007 | — |

- 1 1 -

表 1 (つづき)

| 鋼 No | C + (N - 3.4Ti) | Cr + 1.6 Mo | *Ni (eq) |
|------|-----------------|-------------|----------|
| 1 | 0.020 | 11.0 | -8.55 |
| 2 | 0.018 | 12.7 | -8.62 |
| 3 | 0.015 | 8.8 | -6.74 |
| 4 | 0.009 | 11.0 | -7.20 |
| 5 | 0.025 | 10.9 | -8.34 |
| 6 | 0.026 | 12.9 | -9.71 |
| 7 | 0.021 | 12.8 | -9.33 |
| 8 | 0.015 | 12.0 | -8.64 |
| 9 | 0.052 | 11.3 | -7.90 |
| 10 | 0.017 | 15.4 | -12.73 |
| 11 | 0.026 | 11.5 | -7.46 |
| 12 | 0.027 | 10.3 | -9.0 |
| 13 | 0.023 | 12.1 | -8.31 |

*Ni (eq) = 40C + 34N + Ni + 0.3 Cu - 1.1 Cr - 1.8 Mo

- 1 2 -

表 2

| 鋼 No | 再加熱条件 | 焼戻し (1) | 焼戻し (2) | YS [MPa] | TS [MPa] | 腐食速度 [mm/γ] | 熱影響部 韌性 vTis [°C] | 硫化物応力 割れ試験 |
|------|-------|--------------|------------|-------------|-------------|----------------|-------------------------|---------------|
| 本 | 1 | 580 °C×30分 | — | 683 | 804 | 0.04 | -21 | NF |
| | 1 | 890 °C×30分空冷 | — | 675 | 796 | 0.05 | -24 | NF |
| | 1 | 890 °C×30分空冷 | 580 °C×30分 | 621 | 729 | 0.04 | -23 | NF |
| 発 | 2 | 580 °C×30分 | — | 701 | 824 | 0.02 | -25 | NF |
| | 2 | 890 °C×30分空冷 | — | 692 | 812 | 0.03 | -25 | NF |
| | 2 | 890 °C×30分空冷 | 580 °C×30分 | 667 | 787 | 0.02 | -28 | NF |
| 明 | 3 | 580 °C×30分 | — | 636 | 757 | 0.08 | -27 | NF |
| | 4 | 890 °C×30分空冷 | — | 628 | 747 | 0.08 | -37 | NF |
| | 5 | 890 °C×30分空冷 | — | 688 | 810 | 0.07 | -26 | NF |
| 鋼 | 6 | 890 °C×30分空冷 | 580 °C×30分 | 630 | 750 | 0.02 | -25 | NF |
| | 7 | 890 °C×30分空冷 | — | 689 | 801 | 0.02 | -30 | NF |
| | 8 | 890 °C×30分空冷 | — | 673 | 792 | 0.03 | -41 | NF |
| 比 | 9 | 890 °C×30分空冷 | — | 696 | 826 | 0.09 | 5 | NF |
| | 10 | 890 °C×30分空冷 | — | 678 | 798 | 0.02 | 12 | NF |
| | 11 | 890 °C×30分空冷 | — | 664 | 781 | 0.43 | -25 | NF |
| | 12 | 890 °C×30分空冷 | — | 655 | 771 | 0.57 | -17 | NF |
| | 13 | 890 °C×30分空冷 | — | 631 | 742 | 0.04 | -29 | F |

NF : 割れ成し F : 割れ有り

— 13 —

請 求 の 範 囲

1. 重量%で、C : 0.005~0.035%、Si : 0.50%以下、Mn : 0.1~1.0%、P : 0.03%以下、S : 0.005%以下、Cr : 10.0~13.5%、Cu : 1.0~4.0%、Ni : 1.5~5.0%、Al : 0.06%以下、N : 0.01%以下で、かつ

$$C + N \leq 0.03 \quad \text{および}$$

$$40C + 34N + Ni + 0.3Cu - 1.1Cr \geq -10$$

を満足する鋼成分を有し、残部が実質的にFeからなる焼戻しマルテンサイト組織を呈することを特徴とする、溶接性に優れた高耐食性マルテンサイト系ステンレス鋼。

2. 重量%で、C : 0.005~0.035%、Si : 0.50%以下、Mn : 0.1~1.0%、P : 0.03%以下、S : 0.005%以下、Cr : 10.0~13.5%、Cu : 1.0~4.0%、Ni : 1.5~5.0%、Al : 0.06%以下、Ti : 0.005~0.1%、N : 0.01%以下で、かつ

$$C + (N - 3.4Ti) \leq 0.03 \quad \text{および}$$

$$40C + 34N + Ni + 0.3Cu - 1.1Cr \geq -10$$

を満足する鋼成分を有し、残部が実質的にFeからなる焼戻しマルテンサイト組織を呈することを特徴とする、溶接性に優れた高耐食性マルテンサイト系ステンレス鋼。

3. 重量%で、C : 0.005~0.035%、Si : 0.50%以下、Mn : 0.1~1.0%、P : 0.03%以下、S : 0.005%以下、Mo : 1.0~3.0%、Cu : 1.0~4.0%、Ni : 1.5~5.0%、Al : 0.06%以下、N : 0.01%以下および $13 > Cr + 1.6Mo \geq 8$ を満足

— 14 —

するCrを有し、かつ

$$C+N \leq 0.03 \quad \text{および}$$

$$40C+34N+Ni+0.3Cu-1.1Cr \geq -10$$

を満足する鋼成分を有し、残部が実質的にFeからなる焼戻しマルテンサイト組織を呈することを特徴とする、溶接性および耐SSC性に優れた高耐食性マルテンサイト系ステンレス鋼。

4. 重量%で、C: 0.005~0.035%、Si: 0.50%以下、Mn: 0.1~1.0%、P: 0.03%以下、S: 0.005%以下、Mo: 1.0~3.0%、Cu: 1.0~4.0%、Ni: 1.5~5.0%、Al: 0.06%以下、Ti: 0.05~0.1%、N: 0.01%以下および

$13 > Cr + 1.6Mo \geq 8$ を満足するCrを有し、かつ

$$C + (N - 3.4Ti) \leq 0.03 \quad \text{および}$$

$$40C+34N+Ni+0.3Cu-1.1Cr \geq -10$$

を満足する鋼成分を有し、残部が実質的にFeからなる焼戻しマルテンサイト組織を呈することを特徴とする、溶接性および耐SSC性に優れた高耐食性マルテンサイト系ステンレス鋼。

但し、 $(N - 3.4Ti)$ とは、 $N - 3.4Ti \geq 0$ では $N - 3.4Ti$ 、 $N - 3.4Ti < 0$ では0となる。

5. 請求項1~4に記載の鋼に更に、Zr: 0.01~0.2%を含むことを特徴とする、溶接性に優れた高耐食性マルテンサイト系ステンレス鋼。

6. 請求項1~5に記載の鋼に更に、Ca: 0.001~0.02%、REM: 0.003~0.4%の一種又は二種を含むことを特徴とする、溶接性に優れた高耐食性マルテンサイト系ステンレス鋼。

7. 請求項1~6に記載の組成のステンレス鋼片を熱間圧延して製造した鋼板を、 Ac_3 点以上1000℃以下の温度でオーステナイト化して焼入れ処理し

— 15 —

た後、550℃以上 A_{c1} 点以下の温度で最終焼戻し処理を行い、冷間成形することを特徴とする、溶接性に優れた高耐食性マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法。

1 / 3

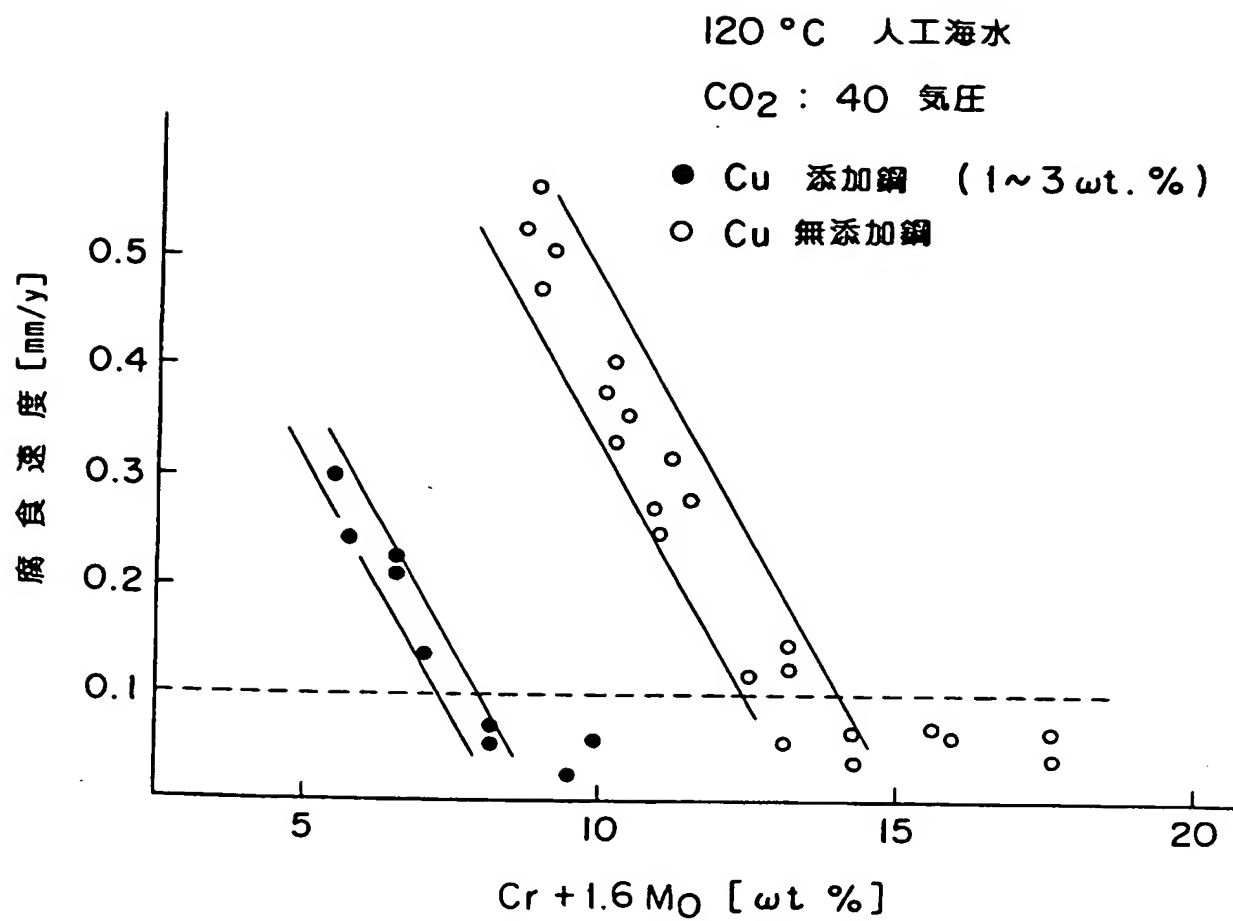


FIG. 1

2 / 3

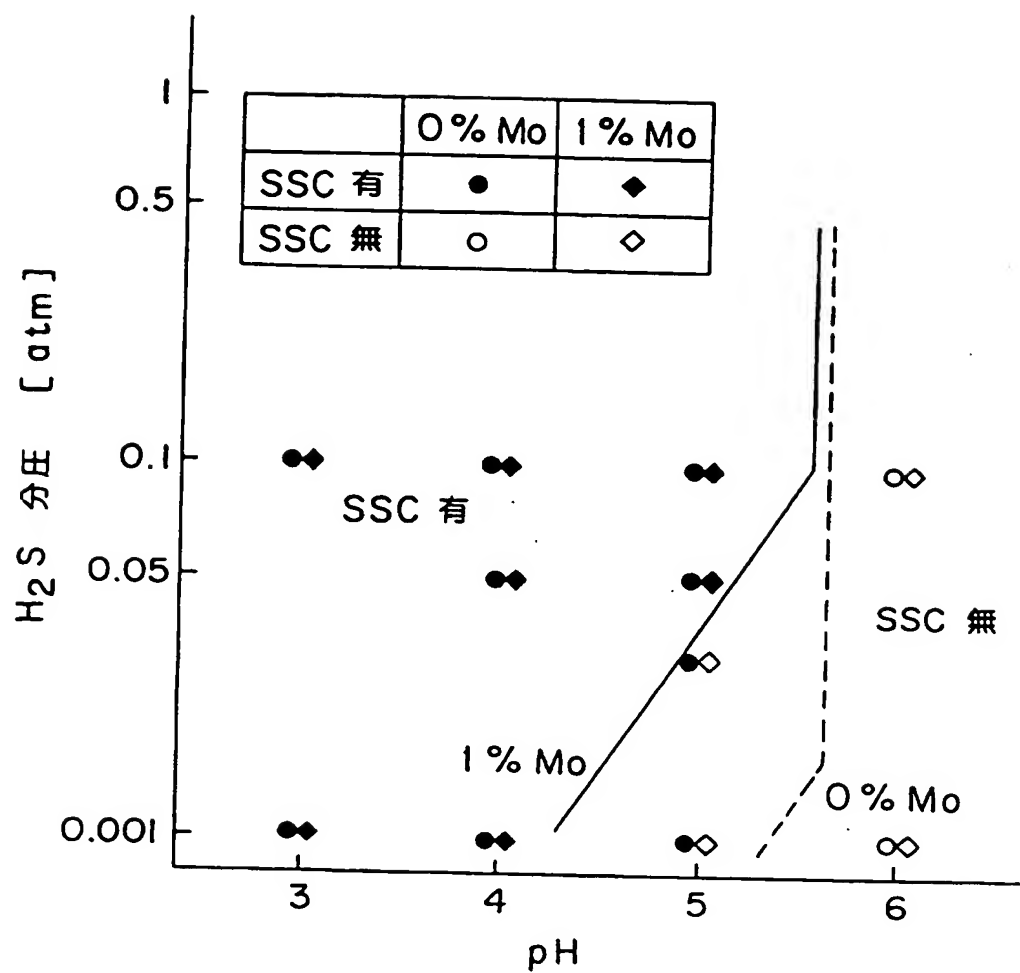


FIG. 2

3 / 3

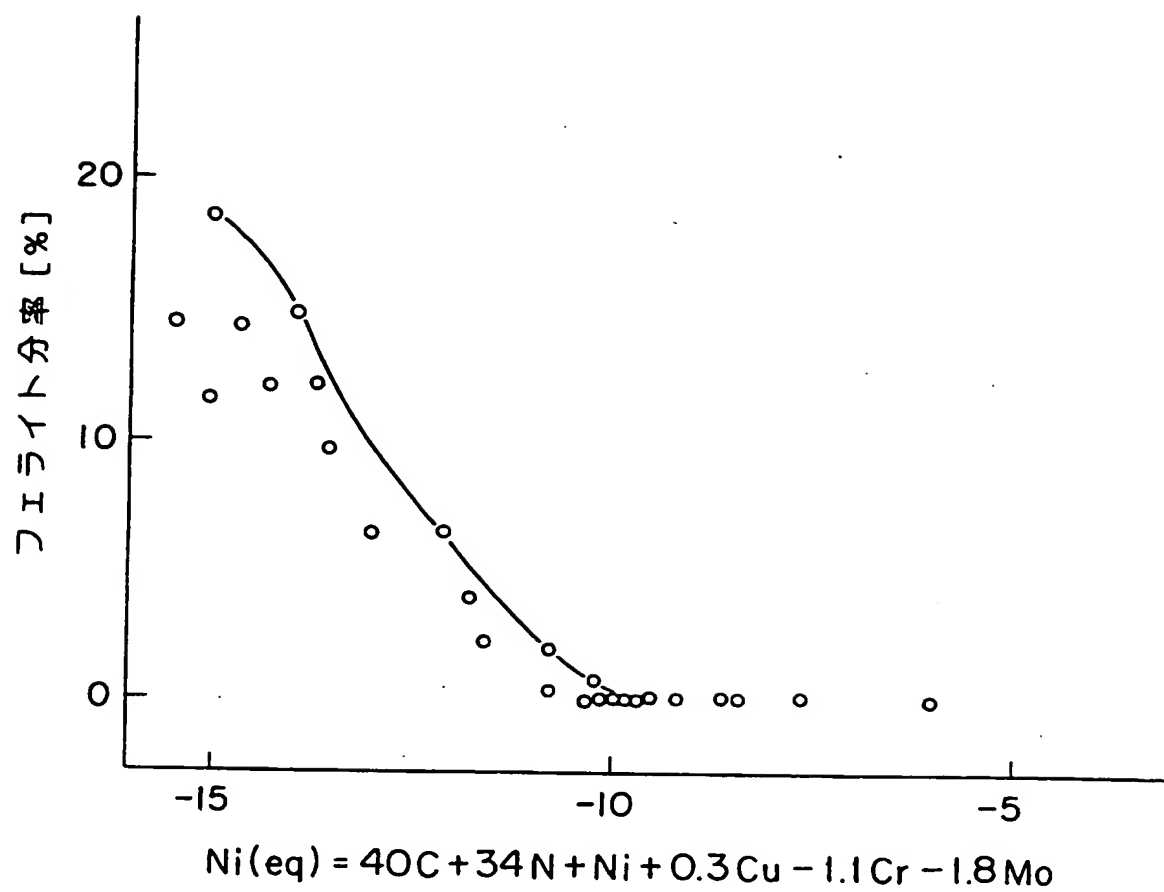


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C22C38/42, C22C38/50, C21D8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C22C38/00-38/50, C21D8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|----------------------------|-------------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926 - 1995 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971 - 1995 |
| Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994 - 1995 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 4-268019, A (Nippon Steel Corp.), September 24, 1992 (24. 09. 92), Lines 2 to 48, column 1 (Family: none) | 1 - 7 |
| A | JP, 5-163529, A (Nippon Steel Corp.), June 29, 1993 (29. 06. 93), Lines 2 to 31, column 1 (Family: none) | 1 - 7 |
| A | JP, 5- 156408 , A (Nippon Steel Corp.), June 22, 1995 (22. 06. 95), Columns 1 to 2, lines 1 to 43, column 3, lines 1 to 41, column 4 (Family: none) | 1 - 7 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
December 8, 1995 (08. 12. 95)Date of mailing of the international search report
December 19, 1995 (19. 12. 95)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | | |
|--|--|----------------------------|-------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int. Cl. ⁶ C22C38/42, C22C38/50, C21D8/02 | | | |
| B. 調査を行った分野 | | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int. Cl. ⁶ C22C38/00-38/50, C21D8/02 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | | |
| 日本国実用新案公報 | | 1926-1995年 | |
| 日本国公開実用新案公報 | | 1971-1995年 | |
| 日本国登録実用新案公報 | | 1994-1995年 | |
| 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | |
| Y | JP, 4-268019, A (新日本製鐵株式会社), 24. 9月. 1992 (24. 09. 92), 第1欄, 2-48行 (ファミリーなし) | 1-7 | |
| A | JP, 5-163529, A (新日本製鐵株式会社), 29. 6月. 1993 (29. 06. 93), 第1欄, 2-31行 (ファミリーなし) | 1-7 | |
| A | JP, 5-156408, A (新日本製鐵株式会社), 22. 6月. 1993 (22. 06. 93), | 1-7 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | | |
| 国際調査を完了した日 | | 国際調査報告の発送日 | |
| 08. 12. 95 | | 19. 12. 95 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 小柳健悟 ㊞ | 4 K 8 4 1 7 |
| | | 電話番号 03-3581-1101 内線 | 3435 |

C (続き). 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| | <p>第1-2欄, 第3欄, 1-43行, 第4欄, 1-41行 (ファミリーなし)</p> | |